

⑫ 特許出願公開

昭60-229025

④公開 昭和60年(1985)11月14日

7267-2H
7167-4J
7342-4J
6755-4H
7267-2H
7267-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

②特 願 昭59-85507.

出願 昭59(1984)4月27日

◎ 著 明 者 入 江 正 浩 堺市御池台3丁目22番6号

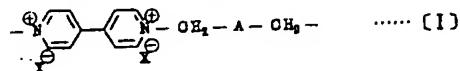
⑦出願人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦④代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

可逆的左肥绿材料

(1) 主鎖又は側鎖に、一般式〔I〕



本発明は、光により可逆的な巻き込みが可能
な配位分子に使用し得る特定のピオローゲン

(従来 の 技 術)

ビオローゲン誘導体、又はそれを含む高分子は、電圧を印加することによつて、或いは、光を照射することによつて逆元反応が起ることが知られており、例えば、エレクトロクロミック材料やフोटクロミック材料への適用が検討されている〔^{アプライド ファイジフス レー}Applied Physics Letter, 23, 64 (1973), ^{ジャーナル オブ ポリマー サイエンス}Journal of Polymer Science, 13, 1 (1975)〕。

従来は、一般に、ビオローゲン誘導体又はそれを含む高分子の色変化等を記録表示に利用されていた。

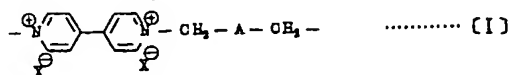
本発明者は、特に、酸化・還元反応に伴う物性変化に注目して、記録表示材料として有用なビオローゲン誘導体又はそれを含む高分子について検討した結果、特定のビオローゲン基を含む高分子が、酸媒の存在下、光照射の強度を変化させることによつて可逆的に光透過度が変化し、記録表示に使用し得ることを知得し、本発

40

明を完成するに至つた。

(発明の目的)

本発明の目的は、光により可逆的な書き込みが可能な記録材料を提供することにある。かかる目的は、主鎖又は側鎖に、一般式〔I〕

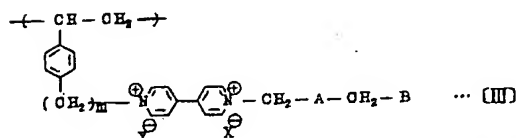


(式中、Aはアルキレン基又はフェニレン基を
表わし、Xはハロゲン原子を表わす。)で示さ
れるビオローゲン基を有するビオローゲン重合
体を含む記録材料であつて、酸塩の存在下
に光照射の強度を変化することにより可逆的に
光透過度を変化させて記録表示することを特徴
とする可逆的な記録材料により達成できる。

(発 明 の 構 成)

以下本発明を説明するに、本発明のピオローゲン重合体は前記一般式〔I〕で表わされるピオローゲン基を主鎖又は側鎖に有する。

式中、Aで表わされるアルキレン基としては、



を繰り返し単位とするピオローゲン重合体が挙げられる。

なお、上記式〔II〕及び〔III〕において、A 及び X は前記一般式〔I〕と同じ意味を表わし、B は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、又は、フェニル基を表わし、m は 0 又は 1 を表わす。

本発明においては、分子量が5,000以上のものが好適に使用される。

上記ビオローゲン重合体は、公知の方法に準じて合成することができる。

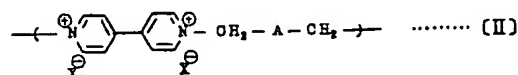
例えば、下記反応式に従い、主鎖にヒオロー
 ジーン基を有する重合体が得られる [Journal of
 Polymer Science, 9, 389 (1971)]。

炭素数 1~8 のアルキレン基等が挙げられる。

これらアルキレン基は分岐していてもよい。また、フェニレン基としては、*p*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*o*-フェニレン基が挙げられ、これらはメチル基、エチル基等のアルキル基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等で置換されていてもよい。

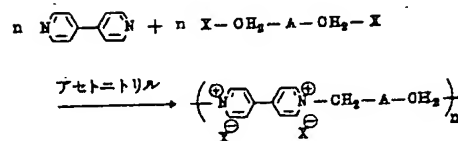
Ⅹで表わされるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられる。

前記一般式〔I〕で表わされるピオローゲン基を主類に有するものとしては、例えば、

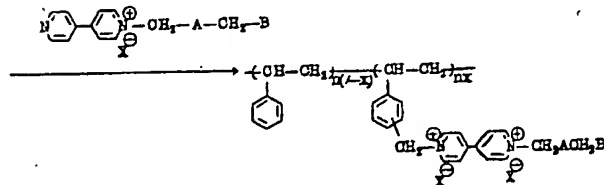
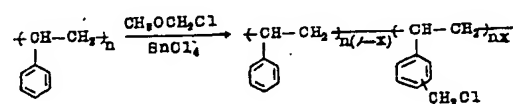


を繰り返し単位とするピオローゲン重合体が挙げられる。

また、側鎖に有するものとしては、例えば、



例えば、下記反応式に従い、側鎖にビオローゲン基を有する重合体が得られる（特開昭56-26977）。



本発明においては、前記ビオローゲン重合体を水溶液、或いは、メタノール、エタノール、

メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール等の極性有機溶媒中に溶解した溶媒、更には、これらにデンプン又はその誘導体、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール等を添加したものを透明な材質で形成された容器中に入れて使用してもよいし、紙、合成紙、ポリエステルフィルム等の担体上に塗布、乾燥してフィルム状として使用してもよい。

(本発明の効果)

本発明のピオローゲン重合体は、酸素の存在下に光を照射し、次第に光強度を強くしていくと、通常、 $2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ 以上にしていくと不溶化が進み、光の透過度、例えば、 440 nm の透過度が減少してくる。次いで、光照射を止めるか弱めていくと再び可溶化され光の透過度が増してくる。一方、光照射後、窒素置換すると不溶化された状態が維持される。

この様な性質を利用することにより、可逆的な記録表示が可能である。

(本発明の実施例)

においては、光強度を $2 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ から次第に強くするに従い光散乱強度が増加、即ち、光の透過度が減少し、 $6 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ ではほとんどの重合体が不溶化している。

次いで、光照射を止めたところ、不溶化した重合体はゆつくりと可溶化し、ついには再び透明な水溶液となつた。

一方、窒素置換下に前記石英セルを同様にして光照射して光散乱強度の変化を測定した。その結果を第1図に示した。

第1図から分るように、窒素置換した系においては、低光強度においても重合体は不溶化している。

実施例2、3及び参考例1

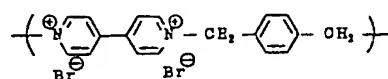
実施例1に準じて第1表に示す繰り返し単位を主鎖に有するピオローゲン重合体を合成し、同様にしてそれらの水溶液を調製した。

次いで、石英セルに入れ、空気存在下で1KW水銀灯を光源とし、 $6 \times 10^{-3} \text{ W/cm}^2$ の強度の光を照射し、重合体の不溶化の有無を確認した。

実施例1

ジブロム-*p*-キシレン 2.64gと4,4'-ジビリジル 1.56gをジメチルスルホキシド 4mlに溶解し、30℃で3日間撹拌しながら反応させた。

反応物を300mlの酢酸エチルに投入し、沈殿物を集め、酢酸エチルで充分洗浄後、真空乾燥して下記式を繰り返し単位とするピオローゲン重合体を得た。



得られた重合体の分子量は約1,000であった。この重合体15mgとプロフラビン1.2mgとBDA150mgを水30mlに溶解した水溶液を調製した。この水溶液を石英セルに入れ、空気存在下で1KW水銀灯を光源として照射し、 440 nm 単色光により、水溶液の光散乱強度の変化を測定した。その結果を第1図に示した。

第1図から分るように、酸素が存在する系に

その結果を第1表に示した。

参考例1の様なピオローゲン基を有する重合体は不溶化せず、本発明の目的とする記録材料としては不適であることが分つた。

第1表

	重合体の繰り返し単位	光照射後の状態
実施例1	$\left(\text{Br}^{\ominus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}_2\text{H}_4 \text{---} \text{OH}_2^{\oplus} \right)_n$	不溶化
" 3	$\left(\text{Br}^{\ominus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O}_2\text{H}_{18} \text{---} \text{OH}_2^{\oplus} \right)_n$	"
参考例1	$\left(\text{Br}^{\ominus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{N}^{\oplus} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OOH}_2 \text{OH}_2^{\oplus} \right)_n$	不溶化せず

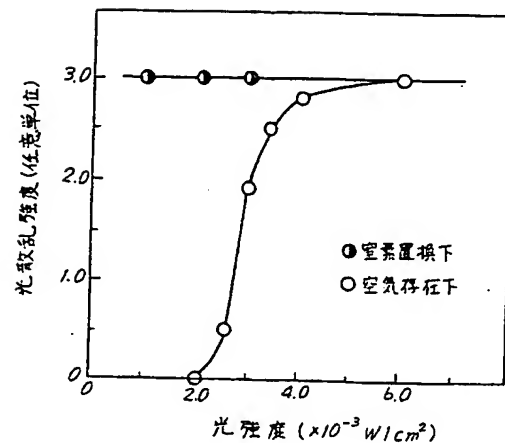
4 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1における本発明のピオローゲン重合体の光強度と光散乱強度の関係を示す図であり、図中、○印は空気存在下における

光強度に対する光散乱強度の変化を示し、○印は窒素置換下における光強度に対する光散乱強度の変化を示す。

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



出願人 三菱化成工業株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一
ほか 1 名

手続補正書 (自発)

昭和59年 7月2日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示 昭和59年特許願第85507号
- 2 発明の名称 可逆的な記録材料
- 3 補正をする者
事件との関係 出願人
(596) 三菱化成工業株式会社
- 4 代理人
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内
☎ (283) 6976
(6806) 弁理士 長谷川 一
(ほか 1 名)
- 5 補正の対象
明細書の「発明の詳細な説明」の欄
- 6 補正の内容
(1) 明細書第6頁下から7行及び第7頁下から5行に「440nm」とあるのを「800nm」と訂正する。

以上



手続補正書 (方式)

昭和59年 8月16日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示
昭和59年特許願第85507号
- 2 発明の名称
可逆的な記録材料
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
(596) 三菱化成工業株式会社
- 4 代理人 千 100
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
三菱化成工業株式会社内
TEL. (283) 6976
(6806) 弁理士 長谷川 一
(ほか 1 名)
- 5 補正命令の日付 昭和59年7月31日(発送日)
- 6 補正の対象 願書、明細書および図面
- 7 補正の内容
願書、明細書および図面の浄書
(内容に変更なし)

以上

59.8.17

REVERSIBLE RECORDING MATERIAL

Patent Number: JP60229025
Publication date: 1985-11-14
Inventor(s): IRIE MASAHIRO
Applicant(s): MITSUBISHI KASEI KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP60229025
Application Number: JP19840085507 19840427
Priority Number(s):
IPC Classification: G03C1/71; C08F8/30; C08G73/00; C09K9/00; G02F1/17; G03C1/72
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a recording material writable reversibly with light by using a recording material contg. a viologen polymer having viologen units represented by formula I on the main chain or side chains, and changing the strength of light irradiation under the presence of oxygen.

CONSTITUTION: The viologen polymer has on the main chain or side chains viologen units each represented by formula I in which A is alkylene, such as 1-8C optionally branched, or phenylene, such as 1,4-phenylene, 1,2-phenylene, or 1,3-phenylene optionally subst'd. by alkyl, such as methyl or ethyl, or halogen, such as chlorine or bromine, and X is halogen, such as chlorine, bromine, iodine, or fluorine. The polymer having $\geq 5,000$ mol.wt. is used advantageously, and it can be synthesized in accordance with the well-known methods.

Data supplied from the esp@cenet database - I2